

ORGANIC LIGHT EMITTING ELEMENT

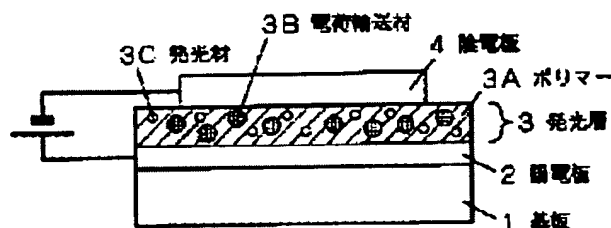
Patent number: JP2001110568
Publication date: 2001-04-20
Inventor: SUGIURA HISANORI; HISADA HITOSHI; SATO TETSUYA;
MATSUO MIKIKO
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- international: H05B33/14; C09K11/06; H05B33/22
- european:
Application number: JP19990284361 19991005
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2001110568

PROBLEM TO BE SOLVED: To offer a polymer dispersion organic light emitting element having high light emitting efficiency.

SOLUTION: The polymer dispersion organic light emitting element having high light emitting efficiency, can be offered. The light emitting layer consists of the charge transporting polymer 3A having specified hole transfer, the charge transfer material 3B having specified hole transfer, and the light emitting material 3C.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-110568

(P 2 0 0 1 - 1 1 0 5 6 8 A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001. 4. 20)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H05B 33/14		H05B 33/14	B 3K007
C09K 11/06	680	C09K 11/06	680
H05B 33/22		H05B 33/22	B
			D

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全9頁)

(21) 出願番号	特願平11-284361	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成11年10月5日 (1999. 10. 5)	(72) 発明者	杉浦 久則 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	久田 均 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

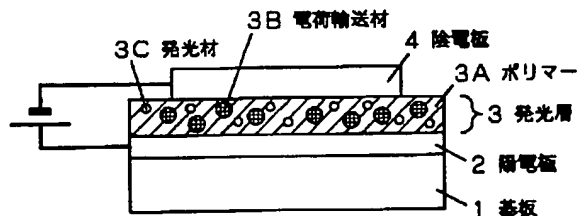
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高い発光効率を有するポリマー分散型の有機発光素子を提供する。

【解決手段】 発光層が、特定のホール輸送性能をもつ電荷輸送性ポリマー3Aと、特定の電子輸送性能をもつ電荷輸送材3B、及び発光材3Cからなることにより、高い発光効率を有するポリマー分散型の有機発光素子を提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽電極及び陰電極間に少なくとも1層の発光層を有する有機発光素子であって、前記発光層が、電荷輸送材、発光材、及びこれらを分散させるためのポリマーからなることを特徴とする有機発光素子。

【請求項2】 前記ポリマーが、電荷輸送性ポリマーであることを特徴とする請求項1記載の有機発光素子。

【請求項3】 前記ポリマーが、ホール輸送性ポリマーであることを特徴とする請求項1記載の有機発光素子。

【請求項4】 前記電荷輸送材が、電子輸送材であることを特徴とする請求項3記載の有機発光素子。

【請求項5】 前記ホール輸送性ポリマーのキャリア移動度が、 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする請求項3または4記載の有機発光素子。

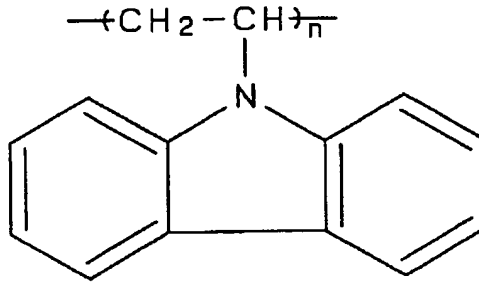
【請求項6】 前記電子輸送材のキャリア移動度が、 $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする請求項4または5記載の有機発光素子。

【請求項7】 前記電子輸送材の含有率が、前記ポリマーに対して30～120重量%であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項8】 前記ホール輸送性ポリマーのイオン化ポテンシャルが、前記発光材のイオン化ポテンシャルよりも大きく、かつ前記電子輸送材の電子親和力が、前記発光材の電子親和力よりも小さいことを特徴とする請求項4～7のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項9】 前記ポリマーが下記一般式(化1)で表される繰り返し単位を有するポリ-N-ビニルカルバゾールであることを特徴とする請求項3～8のいずれかに記載の有機発光素子。

【化1】



【請求項10】 前記電子輸送材が、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、アルダジン誘導体のうち少なくとも1種からなることを特徴とする請求項4～9のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項11】 前記電子輸送材が、キノリノール錯体またはその誘導体からなることを特徴とする請求項4～9のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項12】 前記電子輸送材が、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムまたはその誘導体からなることを特徴とする請求項11記載の有機発光素子。

【請求項13】 前記陽電極と前記発光層の間に、ホー

ル注入層を有することを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項14】 前記ホール注入層のイオン化ポテンシャル($I_p(h)$)、前記ポリマーのイオン化ポテンシャル($I_p(p)$)、前記陽電極のイオン化ポテンシャルあるいは仕事関数($I_p(a)$)の関係が、以下の式で表されることを特徴とする請求項13記載の有機発光素子。

$$I_p(a) < I_p(h) < I_p(p)$$

【請求項15】 前記ホール注入層が、ポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、アモルファスカーボンのうち少なくとも1種からなることを特徴とする請求項13または14記載の有機発光素子。

【請求項16】 前記陰電極と前記発光層の間に、電子注入層を有することを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項17】 前記電子注入層の電子親和力あるいは仕事関数が、前記陰電極の仕事関数よりも小さいことを特徴とする請求項16記載の有機発光素子。

【請求項18】 前記電子注入層が、ジリチウムフタロシアニン、ジソディウムフタロシアニン、有機ホウ素錯化合物のうち少なくとも1種からなることを特徴とする請求項17記載の有機発光素子。

【請求項19】 前記電子注入層が、4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールからなることを特徴とする請求項18記載の有機発光素子。

【請求項20】 前記電荷輸送材が、ホール輸送材及び電子輸送材をそれぞれ少なくとも1種以上含むことを特徴とする請求項1～19のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項21】 前記ホール輸送材のイオン化ポテンシャルが、前記ポリマーのイオン化ポテンシャルよりも小さいことを特徴とする請求項20記載の有機発光素子。

【請求項22】 前記ホール輸送材の含有率が、前記ポリマーに対して10～120重量%であることを特徴とする請求項20または21記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平面光源や平板状ディスプレイに使用される有機発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】電場発光素子は、自発光のため視認性が高く、薄型化が可能のため、平板状ディスプレイ等の表示素子として注目を集めている。中でも、有機化合物を発光体とする有機EL素子は、無機EL素子と比較して低電圧駆動が可能で、大面積化が容易で、適当な色素を選ぶことにより、所望の発光色を容易に得られること等の特徴を有し、次世代ディスプレイとして活発に開発が行われている。

【0003】有機発光体を用いたEL素子としては、例

例えば厚さ1 μ m以下のアントラセン蒸着膜に30Vの電圧を印加することにより、青色発光が得られている(Thin Solid Films, 94(1982)171)。しかし、この素子は高電圧を印加しても十分な輝度が得られず、さらに発光効率を向上する必要がある。

【0004】これに対し、Tangらは透明電極(陽極)、ホール輸送層、電子輸送性の発光層、仕事関数の低い金属を用いた陰極を積層することにより、発光効率の向上を図り、10V以下の印加電圧で、1000cd/m²の輝度を実現した(Appl. Phys. Lett., 51(1987)913)。

【0005】さらに、ホール輸送層と電子輸送層で発光層を挟み込んだ3層構造の素子(Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)L269)や、発光層にドーピングされた色素からの発光を得る素子(J. Appl. Phys., 65(1989)3610)が報告されている。

【0006】一方、上記構成の素子が全て真空蒸着法などのドライプロセスにより各層を形成するのに対し、スピンコート法やキャスト法などの、いわゆる湿式成膜法で素子を形成する方法がある(例えば、特開平第3-790号、特開平第3-171590号等)。

【0007】すなわち、前記ホール輸送層、電子輸送層、発光層を形成する材料の少なくとも1種以上を、ポリマーバインダーとともに適当な溶媒に溶解し、これを電極表面に塗布して発光層を形成した後、さらに発光層上に電極を蒸着法等で形成するものである。以下、こうして作製された有機発光素子を従来の積層型発光素子に対してポリマー分散型発光素子という。

【0008】ドライプロセスにより作製する有機発光素子と比べて、ポリマー分散型発光素子の有利な点として、以下の点が挙げられる。

(1) 蒸着等のドライプロセスでは成膜が困難な材料も使用可能である。

(2) ドライプロセスでは制御が困難な微量のドーピングも容易に実現できる。

(3) 大面積化が容易。

(4) 低コストで作製できる。

(5) 複数の発光材を導入することにより、容易に各発光材からの発光を同時に得ることができる(白色発光が可能)。

(6) 従来の積層型発光素子は、各層がアモルファス状態であるのに対し、ポリマー分散型発光素子は、各材料がポリマーバインダーに分散されているため熱的に安定である。

【0009】従来のポリマー分散型発光素子の発光層の構成としては、ポリビニルカルバゾールに発光材としてペリノン誘導体あるいはトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを分散したもの、ポリカーボネートに発光材としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム及びテトラフェニルベンジジンを分散したもの、等がある(例えば、特開平3-790号公報、特開平3-17159

0号公報等)。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ポリマー分散型発光素子は、上記した利点がある反面、従来の積層型発光素子に比べて発光効率が低いという課題がある。

【0011】すなわち積層型発光素子では、陽極からホール輸送層にホールが注入され、陰極から電子輸送性の発光層あるいは電子輸送層に電子が注入される。そして、これらのホールと電子が発光層中で再結合した際、励起子が形成され、この励起子が基底状態に遷移する際に発光する。ここで、電子輸送とホール輸送がそれぞれ機能分離されているため、電子・ホールの再結合は各層の界面近傍でのみ起こる。従って、励起子の生成が効率よく起こり、発光効率も向上する。

【0012】さらに、ホール及び電子の注入についても、陽極、陰極との注入障壁が小さくなるように各電極に接する層の材料を選択すれば、注入が容易に行え、低電圧での駆動が可能となる。

【0013】これに対して、ポリマー分散型発光素子の場合、主として単層構成のため、上記した積層型発光素子のようなホール・電子の再結合及び励起子の生成が局部的に起こるものではなく、また、電極からのホール・電子の注入障壁も大きい場合、発光効率の向上が困難であった。

【0014】本発明は、上記課題を解決するもので、ポリマー分散型の有機発光素子においても、高い発光効率および低駆動電圧を実現するものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】我々は、前期目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ポリマー分散型発光素子において、ポリマー中に特定のキャリア移動度を有する電荷輸送材を含むこと、あるいは特定のキャリア移動度を有する電荷輸送性ポリマーを用いることにより、電流-輝度効率を向上できることを見出した。さらに特定のイオン化ポテンシャルを有するホール注入層を陽電極及び発光層間に挿入するか、あるいは特定のイオン化ポテンシャルを有するホール輸送材を発光層中に含むことにより、駆動電圧の低減を図れることを見出した。

【0016】具体的には、本願の請求項1の発明の有機発光素子は、陽電極及び陰電極間に少なくとも1層の発光層を有する有機発光素子において、前記発光層が、電荷輸送材、発光材、及びこれらを分散させるためのポリマーからなる有機発光素子である。

【0017】また本願の請求項2の発明は、請求項1記載のポリマーが、電荷輸送性ポリマーである有機発光素子としたものである。

【0018】また本願の請求項3の発明は、請求項1記載のポリマーが、ホール輸送性ポリマーである有機発光素子としたものである。

【0019】また本願の請求項4の発明は、請求項3記

載の有機発光素子において、電荷輸送材が電子輸送材である有機発光素子である。

【0020】また本願の請求項5の発明は、請求項3または4記載のホール輸送性ポリマーのキャリア移動度が $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上である有機発光素子としたものである。

【0021】また本願の請求項6の発明は、請求項4または5記載の電子輸送材のキャリア移動度が $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上である有機発光素子としたものである。

【0022】また本願の請求項7の発明は、請求項4～6記載の電子輸送材の含有率が、前記ポリマーに対して30～120重量%である有機発光素子としたものである。

【0023】また本願の請求項8の発明は、請求項4～7記載のホール輸送性ポリマーのイオン化ポテンシャルが、前記発光材のイオン化ポテンシャルよりも大きく、かつ前記電子輸送材の電子親和力が、前記発光材の電子親和力よりも小さい有機発光素子としたものである。

【0024】また本願の請求項9の発明は、請求項3～8記載のポリマーが、一般式(化1)で表される繰り返し単位を有するポリ-N-ビニルカルバゾールである有機発光素子としたものである。

【0025】また本願の請求項10の発明は、請求項4～9記載の電子輸送材が、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、アルダジン誘導体のうち少なくとも1種からなる有機発光素子としたものである。

【0026】また本願の請求項11の発明は、請求項4～9記載の電子輸送材が、キノリノール錯体またはその誘導体からなる有機発光素子としたものである。

【0027】また本願の請求項12の発明は、請求項11記載の電子輸送材が、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムまたはその誘導体からなる有機発光素子としたものである。

【0028】また本願の請求項13の発明は、請求項1～12記載の有機発光素子において、陽電極と発光層の間にホール注入層を有する有機発光素子である。

【0029】また本願の請求項14の発明は、請求項13記載のホール注入層のイオン化ポテンシャル($I_p(h)$)、前記ポリマーのイオン化ポテンシャル($I_p(p)$)、前記陽電極のイオン化ポテンシャルあるいは仕事関数($I_p(a)$)の関係が、以下の式で表される有機発光素子である。

$$【0030】 I_p(a) < I_p(h) < I_p(p)$$

また本願の請求項15の発明は、請求項13または14記載のホール注入層が、ポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、アモルファスカーボンのうち少なくとも1種からなる有機発光素子としたものである。

【0031】また本願の請求項16の発明は、請求項1～15記載の有機発光素子において、陰電極と発光層の

間に、電子注入層を有する有機発光素子である。

【0032】また本願の請求項17の発明は、請求項16記載の電子注入層の電子親和力あるいは仕事関数が、前記陰電極の仕事関数よりも小さい有機発光素子である。

【0033】また本願の請求項18の発明は、請求項17記載の電子注入層が、ジリチウムフタロシアニン、ジソディウムフタロシアニン、有機ホウ素錯化合物のうち少なくとも1種からなる有機発光素子としたものである。

【0034】また本願の請求項19の発明は、請求項18記載の電子注入層が、4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールからなる有機発光素子としたものである。

【0035】また本願の請求項20の発明は、請求項1～19記載の有機発光素子において、電荷輸送材が、ホール輸送材及び電子輸送材をそれぞれ少なくとも1種以上含む有機発光素子である。

【0036】また本願の請求項21の発明は、請求項20記載のホール輸送材のイオン化ポテンシャルが、前記ポリマーのイオン化ポテンシャルよりも小さい有機発光素子である。

【0037】また本願の請求項22の発明は、請求項20～21記載のホール輸送材の含有率が、前記ポリマーに対して10～120重量%である有機発光素子としたものである。

【0038】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について説明する。図1は本発明に係る有機発光素子の1例を示す断面図である。図1において、1は基板、2は陽電極、3は発光層、4は陰電極である。

【0039】基板1は、本発明の有機発光素子を支持できるものであればよく、ガラスあるいはポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂フィルムなどの透明基板、またはシリコンなどの不透明基板を用いることができる。

【0040】陽電極2、陰電極4のうち、少なくとも一方は透明あるいは半透明である必要があり、そのどちらか一方あるいは両方の電極を通して発光層からの発光を外部に取り出す。陽電極2としては通常、インジウムティンオキシド(ITO)、酸化錫などの透明電極を用いることが多いが、Ni、Au、Pt、Pdなどの金属電極を用いてもよい。ITO膜はその透明性を向上させ、または抵抗率を低下させる目的で、スパッタ、エレクトロンビーム蒸着、イオンプレーティングなどの成膜方法が採用されている。また、膜厚は必要とされるシート抵抗値と可視光透過率から決定されるが、有機発光素子では比較的駆動電流密度が高いため、シート抵抗値を小さくするため1000Å以上の厚さで用いられることが多い。陰電極4としては、Al、Ag、Auなどの金

属、MgAg合金、AlLi合金などの仕事関数の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属の合金、Li/Al、LiF/Alなどの仕事関数の低い金属と仕事関数の高い金属の積層電極などを用いることができる。これら陰電極の形成には蒸着法やスパッタ法が好ましい。なお、図1では、下から基板/陽電極/発光層/陰電極の順の構成となっているが、必ずしもこの順に積層する必要はなく、下から基板/陰電極/発光層/陽電極の順としてもよい。また、図1において、基板1側の電極すなわち陽電極2のみが透明で、陰電極4が不透明な場合、発光を外部に取り出すためには基板1も透明基板である必要がある。

【0041】発光層は、電荷輸送材3B、発光材3C、及びこれらを分散させるためのポリマー3Aからなる。ポリマー材料としては、電荷輸送性のポリマーが好ましく、中でもホール輸送性のポリマーが好ましい。ホール輸送性のポリマーは、そのキャリア移動度が $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上のものが好ましく、特に、一般式(化1)で表される繰り返し単位を有するポリ-N-ビニルカルバゾールが好ましい。ホール輸送性ポリマーを用いた場合、電荷輸送材としては、電子輸送材を用いることが好ましい。さらに、電子輸送材のキャリア移動度は、 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上のものが好ましい。特に、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、アルダジン誘導体、キノリノール錯体及びその誘導体が好ましい。また、電子輸送材の含有率は、前記ポリマーに対して30～120重量%であることが好ましい。すなわち、含有率が30重量%未満では電子輸送能が十分でなく、120重量%より多ければポリマーへの分散性が悪くなる。発光材としては、ホール・電子再結合に応答して発光を示す蛍光物質あるいは燐光物質を用いればよく、特に強い蛍光あるいは燐光を示す物質としては、シアニン色素、メロシアニン色素、スチリル系色素、アントラセン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、クマリン、DCM、ナイルレッドなどの色素及びレーザ色素を用いることができる。また、発光材としては、該発光材のイオン化ポテンシャルが前記ホール輸送性ポリマーのイオン化ポテンシャルよりも小さく、かつ該発光材の電子親和力が前記電子輸送材の電子親和力よりも大きい物質が好ましい。

【0042】本発明の有機発光素子の発光機構は、以下の通りである。すなわち、図1の構成の有機発光素子において、陽電極2、陰電極4間に図に示す方向に電圧を印加すると、陽電極2からホールが、陰電極4から電子が発光層3に注入される。そして、注入されたホールは陰電極4に、電子は陽電極2に向かって流れ出す。発光層中でホールと電子が再結合し、これに反応して発光層中の発光材から蛍光あるいは燐光が発せられる。ここで、発光の電流効率(注入された電流に対する発光の効

率)を決定する主な因子として、以下の点が挙げられる。

- (1) 注入電流に対するホールと電子の再結合効率
- (2) 再結合に伴う発光材の励起子生成効率
- (3) 発光材の励起子からの発光量子効率

上記のうち、(2)と(3)については、ほぼ発光材そのものの性質で決定されるものである。一方、(1)のホールと電子の再結合効率については、ホールと電子のバランスに最も影響を受ける。すなわち、ホールと電子のバランスが悪ければ、過剰なキャリアは電極から注入されても発光層中で再結合せずに反対側の電極まで到達してしまい、発光に寄与しない無駄な電流となる。そこで、発光層中での各キャリアの移動度を上げてやれば、ホールと電子のバランスよく流れ、発光効率も向上する。具体的には、ホールの移動度が $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上、電子の移動度が $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上であることが好ましい。

【0043】図2～図4は、本発明に係る有機発光素子の別の例を示す断面図である。図2～図4において、5はホール注入層、6は電子注入層、3Dはホール輸送材、3Eは電子輸送材である。

【0044】ホール注入層5は、陽電極2から発光層3へのホール注入を補助する目的で挿入される。ホール注入層5としては、そのイオン化ポテンシャル($I_p(h)$)と、前記ポリマーのイオン化ポテンシャル($I_p(p)$)及び前記陽電極のイオン化ポテンシャルあるいは仕事関数($I_p(a)$)との関係が、 $I_p(a) < I_p(h) < I_p(p)$ となる材料を用いることが好ましい。特に、ポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、アモルファスカーボンのうち、少なくとも1種からなることが好ましい。

【0045】電子注入層6は、陰電極4から発光層3への電子注入を補助する目的で挿入される。電子注入層6としては、その電子親和力あるいは仕事関数が、前記陰電極の仕事関数よりも小さい材料を用いることが望ましい。特に、ジリチウムフタロシアニン、ジソディウムフタロシアニン、有機ホウ素錯化合物のうち少なくとも1種からなることが好ましい。ホール輸送材3Dは、ホール注入層と同様に陽電極2から発光層3へのホール注入を補助する目的で導入される。ただしホール注入層5とは異なり、陽電極2と発光層3の間に層として挿入されるのではなく、発光層中に直接分散される。ホール輸送材3Dとしては、そのイオン化ポテンシャルが、前記ポリマーのイオン化ポテンシャルよりも小さい材料を用いることが好ましい。また、ホール輸送材の含有率は、前記ポリマーに対して10～120重量%であることが好ましい。すなわち、10重量%未満では十分なホール注入ができず、120重量%より多ければポリマーへの分散性が悪くなる。

【0046】前記ホール注入層5、電子注入層6、ホール輸送材3Dの導入による効果を、図を用いて説明す

る。図5～図8は、本発明に係る有機発光素子のエネルギーダイアグラムである。

【0047】図5は陽電極／発光層（ホール輸送性ポリマー＋電子輸送材＋発光材）／陰電極の構成の有機発光素子、図6は陽電極／ホール注入層／発光層（ホール輸送性ポリマー＋電子輸送材＋発光材）／陰電極の構成の有機発光素子のエネルギーダイアグラム及びその動作機構を表す。前述した通り、有機発光素子に電圧を印加した場合、陽電極からホールが、陰電極から電子が発光層に注入される。さらに詳しくは、図5に示すように、両キャリアは注入障壁のより小さい物質、すなわちホールは発光層中のホール輸送性ポリマーに、電子は発光層中の電子輸送材に注入される。ここで、両キャリア（ホール及び電子）の注入障壁が小さいほど注入は容易に起こり、駆動電圧は低下する。従って電流効率が同じでも、駆動電圧の低減により、発光の電力効率（投入電力に対する発光の効率）を向上させることができる。そこで、例えばイオン化ポテンシャルが陽電極とホール輸送性ポリマーの間にあるようなホール注入層を挿入した場合、図6に示すようにホール注入障壁は緩和され、駆動電圧も低減できる。さらに、図5に示すようにホール注入障壁が電子注入障壁に比べて大きい場合、ホール注入障壁を小さくすることにより、ホール注入量と電子注入量のバランスがよくなるため、前述したような効果で電流効率の向上も期待できる。

【0048】また、図7は陽電極／発光層（ホール輸送性ポリマー＋電子輸送材＋発光材）／電子注入層／陰電極の構成の有機発光素子のエネルギーダイアグラムである。ホール注入障壁と同様に、電子注入障壁についても、陰電極に比べて小さい電子親和力をもつ電子注入層を挿入することにより、図7に示すように障壁を小さくすることができ、駆動電圧の低減及び発光効率を向上できる。

【0049】一方、図8は陽電極／発光層（ホール輸送性ポリマー＋ホール輸送材＋電子輸送材＋発光材）／陰電極の構成の有機発光素子のエネルギーダイアグラムである。この場合、ホール輸送材のイオン化ポテンシャルがホール輸送性ポリマーよりも小さいため、図に示すようにホールは陽電極から直接発光層中のホール輸送材に注入され、ホール輸送性ポリマーに注入された場合に比べて注入障壁は小さくなる。従って、ホール注入層を挿入した場合と同様に、駆動電圧を低減できると同時に電流効率の向上も期待できる。

【0050】もちろん、上記構成の組み合わせ、すなわちホール注入層及び電子注入層の両方を挿入、あるいは発光層をホール輸送性ポリマー＋ホール輸送材＋電子輸送材＋発光材として、さらに電子注入層を挿入する等の構成としてもよい。

【0051】次に、具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0052】（実施例1）図1の構成の有機発光素子を下記の通り作製した。基板1として、厚さ0.7mmのガラス基板を用い、この上に陽電極2として、ITOをスパッタ法により成膜した。ITOの膜厚は約1000Å、シート抵抗は約15Ω/□とし、フォトリソグラフィーにより、所望の形状にパターニングした。発光層3としては、ポリマー3Aとしてポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK)（分子量約28000）を、電荷輸送材3Bとしてトリス（8-キノリノラト）アルミニウム(Alq₃)を、発光材3Cとしてレーザ色素であるナイルレッドを用いた。PVKはホール輸送性ポリマーであり、そのキャリア移動度は約 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ である。また、Alq₃は電子輸送材であり、そのキャリア移動度は約 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ である。各材料の混合比率は、PVK:Alq₃:ナイルレッド=100:60:0.2（重量比）とした。発光層の形成は、以下に示す方法で行った。PVK300mg、Alq₃180mg、ナイルレッド0.6mgをトルエンとクロロホルム1:1の混合溶媒30mlに溶かし、1日間攪拌した。この溶液を、あらかじめ洗浄及び酸素プラズマ処理した前記ITO付きガラス基板上にスピコートして発光層3を得た。スピコートは、スピナーを用いて密閉した状態で500rpm・10秒、1000rpm・30秒の条件で行い、その後、ホットプレートを用いて110℃で1分間熱処理を行った。発光層3の膜厚は約1000Åであった。次に、陰極4としてLi/Al積層電極を真空蒸着法により成膜した。成膜は、真空度約 $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 下で行い、まずLiを約0.5Å/sのレートで10Å蒸着した後、Alを約30Å/sで1500Å蒸着した。陰極の形状は、マスクを用いて所望のパターンを得た。

【0053】一方、各材料のエネルギーレベルについては、ITOのイオン化ポテンシャルが4.9eV、PVKのイオン化ポテンシャルが5.6eV、電子親和力が2.0eV、Alq₃のイオン化ポテンシャルが5.7eV、電子親和力が3.0eV、ナイルレッドのイオン化ポテンシャルが5.3eV、電子親和力が3.5eV、Liの仕事関数が2.9eV、Alの仕事関数が4.3eVである。

【0054】こうして作製した有機発光素子に図1に示す方向に電圧を印加すると、素子はオレンジ色に発光した。この時の電流効率(c d/A)、輝度100cd/m²時の駆動電圧、及び輝度100cd/m²時の電力効率(lm/W)を表1に示す。

【0055】

【表1】

	電流効率 (cd/A)	駆動電圧 (100cd/m ² 時)(V)	電力効率 (100cd/m ² 時)(lm/W)
実施例1	3.0	10.0	0.9
実施例2	4.0	8.0	1.6
実施例3	3.8	8.0	1.5
実施例4	4.0	7.6	1.7
実施例5	3.0	9.0	1.0
実施例6	3.1	9.0	1.1
実施例7	3.1	9.0	1.1
実施例8	4.0	8.0	1.6
実施例9	4.0	7.6	1.7
比較例1	0.4	20.0	0.06
比較例2	0.4	18.0	0.07

【0056】（実施例2）図2の構成の有機発光素子を作製、評価した。基板1、陽電極2、発光層3、陰極4は実施例1と同じ構成・膜厚とし、ホール注入層5として、市販のポリチオフェン誘導体を挿入した。ホール注入層の成膜は発光層と同様にスピンコート法を用いて行い、膜厚は150Åとした。ここで使用したポリチオフェン誘導体のイオン化ポテンシャルは、5.3eVである。この素子の評価結果を（表1）に示す。

【0057】（実施例3）実施例2のホール注入層5として、ポリチオフェン誘導体の代わりに前記ポリチオフェン誘導体と同等のイオン化ポテンシャルを示す市販のポリアニリン誘導体を用いた。ポリアニリン誘導体の成膜は実施例2と同様に行い、膜厚は150Åとした。この素子の評価結果を（表1）に示す。

【0058】（実施例4）実施例2のホール注入層5として、ポリチオフェン誘導体の代わりにアモルファスカーボンを用いた。アモルファスカーボンは、スパッタ法により形成し、膜厚は100Åとした。アモルファスカーボンのイオン化ポテンシャルは、5.2eVである。この素子の評価結果を（表1）に示す。

【0059】（実施例5）図3の構成の有機発光素子を作製、評価した。基板1、陽電極2、発光層3は実施例1と同じ構成・膜厚とし、発光層上に電子注入層6として、ジリチウムフタロシアニンを成膜し、さらに陰電極4としてAlを成膜した。ジリチウムフタロシアニんとAlは、真空蒸着法により形成し、発光層3上にジリチウムフタロシアニンを約0.3Å/secのレートで10Å成膜した後、Alを約30Å/secで1500Å成膜した。ジリチウムフタロシアニンの電子親和力は3.0eVである。この素子の評価結果を（表1）に示

す。

【0060】（実施例6）実施例5の電子注入層6として、ジリチウムフタロシアニンの代わりにこれと同等の電子親和力を示すジソディウムフタロシアニンをを用いた。ジソディウムフタロシアニンの成膜は実施例5と同様に行い、膜厚は10Åとした。この素子の評価結果を（表1）に示す。

【0061】（実施例7）実施例5の電子注入層6として、ジリチウムフタロシアニンの代わりに4,4,8,8-テトラキス（1H-ピラゾール-1-イル）ピラザボールを用いた。4,4,8,8-テトラキス（1H-ピラゾール-1-イル）ピラザボールの成膜は実施例5と同様に行い、膜厚は10Åとした。4,4,8,8-テトラキス（1H-ピラゾール-1-イル）ピラザボールの電子親和力は2.3eVである。この素子の評価結果を（表1）に示す。

【0062】（実施例8）図4の構成の有機発光素子を作製、評価した。基板1、陽電極2、陰電極4は実施例1と同じ構成・膜厚とした。発光層3としては、ポリマー3AとしてPVKを、ホール輸送材3DとしてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（TPD）を、電子輸送材3EとしてAlq₃を、発光材3Cとしてナイルレッドを用いた。TPDのイオン化ポテンシャルは、5.4eVである。各材料の混合比率は、PVK：Alq₃：TPD：ナイルレッド=100：60：80：0.2（重量比）とした。発光層の形成は、PVK300mg、Alq₃180mg、TPD240mg、ナイルレッド0.6mgをトルエンとクロロホルム1：1の混合溶媒50mlに溶かし、1日間攪拌した

後、実施例 1 と同様の方法で、前記 ITO 付きガラス基板にスピコートした。発光層 3 の膜厚は 1000 Å であった。さらにこの上に（実施例 1）と同様に陰電極 4 として Li/Al 積層電極を真空蒸着した。この素子の評価結果を（表 1）に示す。

【0063】（実施例 9）ホール注入層と、電子注入層の両方を挿入した素子を作製した。すなわち、下から基板／陽電極／ホール注入層／発光層／電子注入層／陰電極とし、ホール注入層としては前記ポリチオフェン誘導体を、電子注入層としては、前記ジリチウムフタロシアニンをそれぞれ実施例 2、実施例 5 と同じ製法及び膜厚で形成した。発光層は実施例 1 と同じ構成とし、陰電極としては Al を 1500 Å 形成した。この素子の評価結果を（表 1）に示す。

【0064】（比較例 1）図 1 の構成において、発光層を PVK とナイルレッドのみから構成し、それ以外は実施例 1 と同様の有機発光素子を作製した。この素子の評価結果を（表 1）に示す。

【0065】（比較例 2）図 1 の構成において、発光層を PVK、TPD、ナイルレッドから構成し、それ以外は実施例 1 と同様の有機発光素子を作製した。TPD は、ホール輸送性は示すが、極めて小さい電子輸送性しか示さない。この素子の評価結果を（表 1）に示す。

【0066】電子輸送能の高い電荷輸送材を含まない比較例 1 及び 2 に対して、実施例 1 に示すとおり、約 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ という高い電子移動度を持つ Alq₃ を含む場合、電流効率を大きく向上することができた。また、実施例 2～9 に示すように、ホール注入層、電子注入層を挿入するか、あるいは発光層中にホール注入を補助する役割でホール輸送材を導入することにより、さらに駆動電圧の低減および電力効率の向上を実現できた。

【0067】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る有機発光素子によれば、発光層が、電荷輸送材、発光材、及びこれらを分散させるためのポリマーからなり、これらの材料が特定のキャリア輸送性あるいはイオン化ポテンシャルをもつことにより、発光層中をホールと電子がバ

ランスよく流れるため、発光効率を向上できるものである。

【0068】また、ホール注入層または電子注入層を挿入するか、あるいは発光層中にホール注入を補助するホール輸送材を導入することにより、ホールあるいは電子の注入障壁を緩和し、さらに駆動電圧を低減し、発光効率を向上できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る第 1 の実施例の有機発光素子の断面図

【図 2】本発明に係る第 2 の実施例の有機発光素子の断面図

【図 3】本発明に係る第 3 の実施例の有機発光素子の断面図

【図 4】本発明に係る第 4 の実施例の有機発光素子の断面図

【図 5】本発明に係る第 1 の実施例の有機発光素子のエネルギーダイアグラムを示す図

【図 6】本発明に係る第 2 の実施例の有機発光素子のエネルギーダイアグラムを示す図

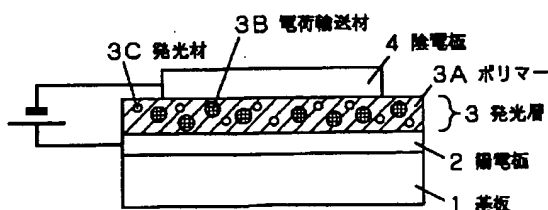
【図 7】本発明に係る第 3 の実施例の有機発光素子のエネルギーダイアグラムを示す図

【図 8】本発明に係る第 4 の実施例の有機発光素子のエネルギーダイアグラムを示す図

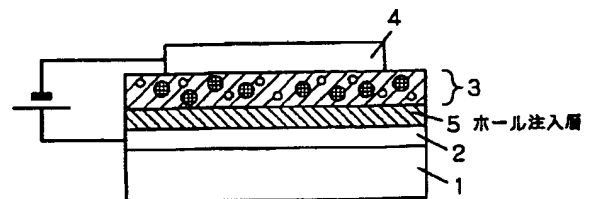
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽電極
- 3 発光層
- 3A ポリマー
- 3B 電荷輸送材
- 3C 発光材
- 3D ホール輸送材
- 3E 電子輸送材
- 4 陰電極
- 5 ホール注入層
- 6 電子注入層

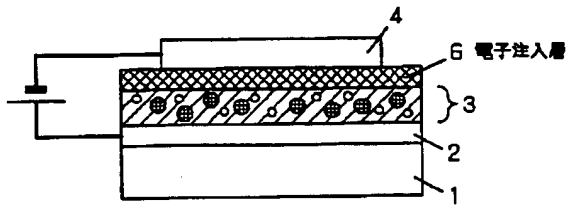
【図 1】



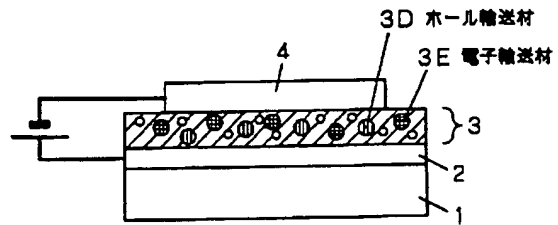
【図 2】



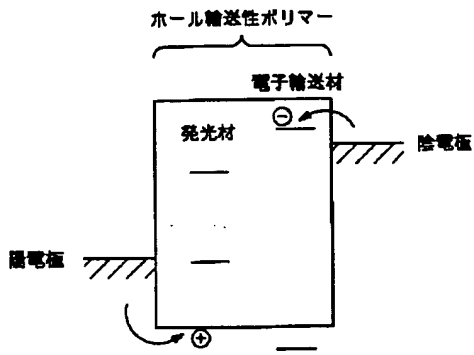
【図 3】



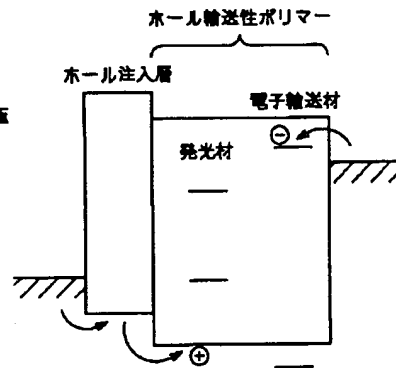
【図 4】



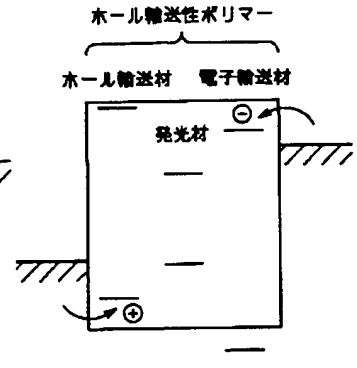
【図 5】



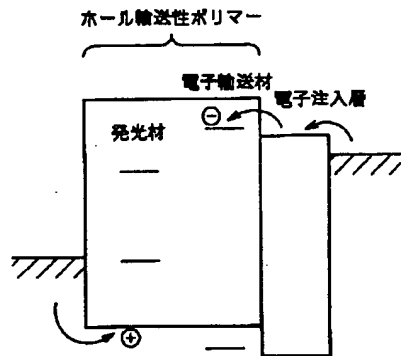
【図 6】



【図 8】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 徹哉
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 松尾 三紀子
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB06 CA00 CA01 CA05
CA06 CB01 DA00 DB03 EB00
FA01